<u>JP3-252474</u> (page (2), upper right column, line 7 - lower left column, line 6)

According to the present invention, a polymer having a fluorinated aliphatic ring structure may include generally known polymers, many examples of which can be given. However, in the present invention, a polymer having the specific fluorinated aliphatic ring structure as mentioned above in its main chain may be suitably adopted.

For example, polymers having such general chemical formulas as;

$$\begin{array}{c|c} -CF_2 & CF_2 \\ -CF_2 & CF_2 \\ -CF_2 & (CF_2)_1 & (CFR)_n \\ -CF_2 & (CF_2)_m \end{array}$$

(In the formula, 1 represents 0 to 5, m represents 0 to 4, n represents 0 to 1, 1+m+n represents 1 to 6, and R represents F or CF_3),

$$\begin{array}{c|c} -\text{CF}_2 & \text{CF}_2 \\ -\text{CF}_2 & \text{CF}_2 \\ \text{(CF}_2)_o & \text{(CF}_2)_q \\ \text{(CFCI)}_p \end{array}$$

(In the formula, o, p and q respectively represent 0 to 5, o+p+q represents 1 to 6), or

(In the formula, R_1 represents F or CF_3 , and o R_2 represents F or CF_3) can be exemplified.

RESIN COMPOSITION FOR COATING

Patent number:

JP3252474

Publication date:

1991-11-11

Inventor:

UNOKI MASAO; NAKAMURA HIDE

Applicant:

ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international:

(IPC1-7): C08L27/12; C09D127/12

- european:

Application number:

JP19900049557 19900302

Priority number(s):

JP19900049557 19900302

Report a data error here

Abstract of JP3252474

PURPOSE:To obtain the title composition useful as protecting film, etc., having excellent chemical resistance, transparency and smoothness, comprising a polymer having a specific fluorine-contained aliphatic ring structure and a solvent to dissolve the polymer as essential constituent components. CONSTITUTION:The objective composition comprising a polymer having a fluorine-contained aliphatic ring structure shown by the formula (I is 0-5; m is 0-4; n is 0-1; I+m+n is 1-6; R is F or CF3) having 0.05-0.35dl/g intrinsic viscosity measured in perfluoro-2-buthyltetrahydrofuran at 30 deg.C and a solvent (e.g. perfluorobenzene; preferably 0.1-20wt.% solution concentration) as essential constituent components.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

平3-252474 ⑩ 公 開 特 許 公 報(A)

@Int. Cl. 5

識別配号

庁内整理番号

@公開 平成3年(1991)11月11日

C 09 D 127/12 C 08 L 27/12

8416-4 J 8416-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

69発明の名称

コーティング用樹脂組成物

河特 顧 平2-49557

②出 願 平2(1990)3月2日

@発 明 者 正夫

神奈川県横浜市旭区鶴ケ峰本町1319-1

@発 明 中 村 秀

明

東京都世田谷区豪徳寺 1-33-31 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

勿出 類 人 旭硝子株式会社 100代 理 人 弁理士 内田

外2名

1. 発明の名称

コーティング用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1. バーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラ ン中30℃で測定される固有粘度が0.05dl /gから O. 3 5 dl/gの範囲である含フッ素脂肪 皮球構造を有するポリマー及び該ポリマーを溶 解する溶剤を必須構成成分とすることを特徴と するコーティング用樹脂組成物。
- 2. 含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが 主鎖に環構造を有するポリマーである館求項1 に記載のコーティング用樹脂組成物。
- 3. 含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが 双化量合によって得られる主鎖に環構造を有す るポリマーである請求項1に記載のコーティン グ用樹脂組成物。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は含フッ素脂肪族環構造を有するポリマ

ーを必須構成成分とするコーティング用樹脂組成 物に関するものである。

[従来の技術]

含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーは、 特 開昭83-238111号、238115号及び 米国特許第4754008号に記載されているよ うに、特定の溶媒に可溶でコーティング可能であ り、しかも結晶性が低いために透明性の高い整膜 を与えることが知られている。 さらにこれらのポ リマーから得られる雄膜は、 フッ素樹脂としての 特徴である、低屈折率、低誘電率、低吸水性、耐 薬品性といった特徴を有しているために、これら 特殊物性を要求される各種保護膜に適している。

しかし、これらの特許に記載されているポリマ ーは、溶液の濃度が高くできないために一度で厚 い膜が待られないであるとか、溶液の粘度が高い ために平滑な塗膜が得られないといった問題があ った。

また、半導体の保護膜といった用途においては、 **堂膜形成時の、または塗膜形成後の熱履歴による**

内部応力によって半導体チップ表面に展影響を与 える可能性があった。

[発明の解決しようとする課題]

本発明は、前述のような含フッ素脂肪換環構造を有するポリマー及び該ポリマーを溶解する溶剤を主成分とするコーティング組成物に認められる欠点を解消し、厚膜塗装性に優れ、平滑で内部応力の少ない塗膜を与える含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーを主成分とするコーティング用樹脂組成物を新規に提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、上記問題点の認識に基づいて、 鋭 窓検討を重ねた結果、 特定の分子量を有する含フッ緊脂肪族環構造を有するポリマーが高いコーティングの作業性を有し、 且つ平滑で内部応力の少ないコーティング膜を与える材料として極めて有利であることを新規に見いたすに至った。

かくして本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、パーフルオロ-2-ブチルテトラ

ヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.05dl/gから0.35dl/gの範囲である含フッ素 脂肪族環構造を有するポリマー及び該ポリマーを 溶解する溶剤を必須構成成分とすることを特徴と するコーティング用樹脂組成物を新規に提供する ものである。

本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーとしては、従来より公知ないし周知のものを含めて広範囲にわたって例示され得る。 而して、本発明に於いては、主顔に上記特定の環構 遺を有する含フッ業ポリマーが好適に採用される。

例えば一般式

一般式

一般式

のごとき環構造を有するものが挙げられる。 これ らの内、次のごとき環構造を有するポリマーが代 表的である。 但し、本発明の内容はこれらのみに 限定されるものではない。

これら重合体の製造法を示すと、 次の 2 返りである。 但し、 これら製造法に限定されるものではない。

1. 現化重合によるもの

(1) CFz=CF-O-CFzCFz-O-CF=CFz

(2) CF2=CF-CF2-CFC1-CF2-CF=CF2

(USP 3202643 など)

(3) $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF = CF_2$

↓ ラジカル重合

2. 環状モノマーを使用するもの

上記では、パーフルオロ脂肪族環構造を有する

造でない二つの多重結合を有する含フッ索単量体、 ピニル基とアリル基、ピニルエーテル基とピニル 基、含フッ素多量結合と炭化水素多量結合、パー フルオロ多重結合と部分フッ素化多重結合のごと きが挙げられる。第二に、これら二つの炭素-炭 衆多重結合を連結する連結鎖の直線部分の原子数 が2~7であることが望ましい。 連結鎖の直線部 分の原子数が0~1の場合には現化重合が生起し 難く、また8以上の場合にも同様である。通常好 ましくは、この原子数が2から5の場合である。 又、連結鎖は直線状に限られず、側鎖構造あるい は環構造を有していてもよく、更に構成原子は炭 素原子に限られず、 O, S, Nのこときヘテロ原 子を含んでいても良い。 第三に、フッ素含有率が 10重量%以上のものが望ましい。 フッ素含有率が 余りに少ない場合には、フッ素原子の有する特異 性が発揮され難くなる。当然の事であるが、パー フルオロ単量体が好適に採用される。

上記の特定の含フッ衆単量体の具体例としては、 CFz=CFOCFzCF=CFz, CFz=CFoCFzCFzCFzCFzCFz ポリマーを例示したが、本発明に於いては、上記例示のフッ素原子の一部が他の水素原子や有機基で置換されたもの、あるいはメタセシス置合で得られる

而して、本発明における特定の環構造を有するポリマーは、上記のごとき取化型合によりにより円滑かつ有利に得られるが、特に、分子内に重合性の異なる二つの重合性基を有し且つこれらの二つの重合性基を連結する連結顔の直鎖部分の原子数が2~7個であるモノマーを用いることにより、超高圧条件や大希釈条件を採用しなくても、ゲル化の副生を抑えて円滑有利に環化重合を進行せしめ得るものである。

上記のごとき現化重合に好適なモノマーとしては、まず第一に、重合性の異なる炭素・炭素多重結合を二つ有することが望ましい。通常は炭素・炭素二重結合が採用される。例えば、左右対称樽

CF2=CFOCF2CFCF=CF2,CF2=CFOCF2OCF2CF=CF2

CFz=CFOCFzCFzCH-CHCF=CFz CHz - CHz

 $\texttt{CF}_{2} = \texttt{CFOCF}_{2} \, \texttt{CF} = \texttt{CH}_{2} \, , \\ \texttt{CF}_{2} = \texttt{CPOCF}_{2} \, \texttt{CF}_{2} \, \texttt{CH} = \texttt{CH}_{2} \, , \\$

CH2-CH2

CF2 = CFOCF2 (CH2) . NHCCH=CH2

(但し、xは0~3の整数)

ĊPs

CF2=CFOCF2CFCF2CF=CF2, CF2=CFOCF-CFCF=CF2

CF2=CFOCF2CF2C=CF2. CF2=CFO(CF2)2CF=CFCF3

O CF1

CF2=CFOCF2CF2OCF=CFC1, CF2=CFCNHCCH2=CH2

CF2=CFCF2CF2CH=CH2,CF2=CFCF2CFCH=CH2

CFz=CHOCH2CH2CF=CFz,CHz=CFCCCH2CH2CF=CFz

CF; CH;=CFCOCH;CH;CF=CF;.

CHe=CKOCHzCHzCFzCF=CF; 等が例示され得る。

本発明に於いては、 $CF_z=CPO-$ なるビニルエーテル基を一つ有するものが重合反応性、 現化重合性、 ゲル化抑制等の点で好ましく採用され、 特に、 パーフルオロアリルビニルエーテル ($CF_z=CPOC$ F_z CF_z CF_z

上記のごとき単量体成分は単独で、または二種以上で採用され得ると共に、さらにはこれらの成分の本質を摂なわない程度に他の共重合成分と併用して共重合しても何ら差し仕えがないし、必要ならば何らかの方法でポリマーを架橋しても良い。

共重合せしめる他の単量体としては、ラジカル 重合性を有するモノマーであれば特に限定されず に含フッ案系、炭化水素系その他が広範囲にわた

共重合体組成としては、本発明で目的とする特定合フッ素脂肪族環構造の特性を生かすために、 環状構造の組成が20%以上であることが好ましく、 更に好ましくは40%以上であることが望ましい。

本発明に於いて、含フッ素ポリマーの架構方法としては、通常行われている方法などを適宜用い

ることができる。 例えば、 架橋部位を持つ単量体 を共重合させて架橋せしめたり、 架橋剤を添加し て架橋せしめたり、 あるいは放射線などを用いて 架橋せしめることができる。

上記ポリマーの分子量は、パーフルオロ-2-ブチル-1-オキサーシクロペンテン中30℃で測定される箇有粘度が0.05dl/gから0.35dl/gの範囲であることが必要である。0.05以下では、乾燥後もグリス状になってしまい、単独のフィルムとして自立し得ない。また、0.35以上では、本発明の特徴である高濃度、低粘度、といった性質が発現されない。

上記ポリマーの分子量は、 賃合時のモノマー渡 度を小さくする、 開始剤の湿度を大きくする、 速 鎖移動剤を加える等の方法により適宜好ましい範 囲に関節することができる。

また、本発明に於ける含フッ素樹脂組成物には、 実用性を向上させるために、 酸化防止剤、 紫外線 安定剤などの各種添加剤を添加することも可能で ある。 本発明の組成物に於て、特定の含フッ素樹脂を溶解する溶媒としては、上記ポリマーを溶解するものであれば限定はないが、パーフルオロペンン、"アフルード"(商品名: 旭硝子社製のフッ素系溶剤)、"フロリナート"(商品名: 3 M社製のフッ索系液体)、トリクロロトリフルオロスタン等が好適である。当然の事ながら、適宜の2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。特に混合溶媒の場合、炭化水索、アルコール、その他の有機溶媒も併用できる。溶液温度は0.01 wt%~50wt%で、好ましくは0.1wt%~20wt%である。

本発明の組成物を用いてコーティングを行うには、派手塗り、 毒タブレード、 パーコーターを用いた塗布、 スプレーコート、 スピンコートと 通常のあらゆる塗布方法が採用可能である。 特に 平滑性を必要とする際には、 スピンコートを用いることが好ましい。 半導体チップの保護膜のように、 小さい面積に比較的厚い膜を形成したい場合には、 高温度の溶液を直接滴下するポッティングによる 塗布が好ましい。

[実施例]

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

合成例1

パーフルオロアリルビニルエーテルの35g,トリクロロトリフルオロエタン(以下、R113と略記する)の5g,イオン交換水の150g,メタノールの20g及び 里合開始剤として $(C_{\bullet}F_{\tau}COO)_{z}$ の35mgを、内容積200mlの耐圧ガラス製オートクレーブに入れた。

系内を3回窒素で最換した後、26°Cで23時間懸 濁重合を行った。その結果、重合体Aを288 得た。 この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定した ところ、モノマーに存在した二重結合に起因する 1660cm-1.1840cm-1付近の吸収は観測されなかった。 また、この重合体をパーフルオロベンゼンに溶解 し**FのNHR スペクトルを測定したところ以下の 繰り返し構造を示すスペクトルが得られた。

1860 cm., 1840 cm., 1付近の吸収はなかった。 さらに、 1°Fの BHR スペクトルを測定したところ合成例 1 と同様、環構造に相当するスペクトルが得られた。

この重合体の固有粘度 [ッ]は、FC-75 中30°Cで0.32であった。 重合体のガラス転移点は110°Cであり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は 465°Cであった。

吸水率は0.01%以下、室温での誘電率は2.2(80Hz~1MHz)、体積抵抗は101°以上であった。

パーフルオロプテニルビニルエーテルの35g,R 1 1 3 の 5g,イオン交換水の 150g,メタノールの 30g及び重合開始剤として ジイソプロビルバーオ キシジカーボネートの90mgを、内容積200ml の耐 圧ガラス製オートクレーブに入れた。

系内を3回窒素で置換した後、40°Cで23時間懸測 重合を行った。その結果、重合体Cを25g得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定した ところ、モノマーに存在した二重結合に起因する 1680cm-1,1840cm-1付近の吸収はなかった。 さらに、

この重合体の固有粘度[ヵ]は、"フロリナート"FC-75 (商品名: 3 M社製のバーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)を主成分とする液体、以下 PC-75と略記する)、中30°Cで0.30 であった。重合体のガラス転移点は69°Cであり、 室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は 462°Cであった。

合成例2

パーフルオロプテニルピニルエーテルの35g,R 113の 5g,イオン交換水の 150g,メタノールの 20g及び重合開始剤として ジイソプロピルパーオ キンジカーボネートの90mgを、内容積200ml の耐 圧ガラス製オートクレーブに入れた。

系内を3回算業で置換した後、40°Cで23時間懸濁 国合を行った。その結果、重合体Bを28g得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 モノマーに存在した二重結合に起因する

『『FのNMBスペクトルを測定したところ合成例1と同様、環構造に相当するスペクトルが得られた。

この重合体の固有粘度[ッ]は、FC-75 中30°Cで0.24であった。 重合体のガラス転移点は110°Cであり、窒温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は 460°Cであった。合成例4

パーフルオロブチニルビニルエーテルの35g,R 1 1 3 の 3g,イオン交換水の 100g,及び重合開始 剤として ジイソプロビルパーオキンジカーボネー トの30mgを、内容積200ml の耐圧ガラス製オート クレーブに入れた。

系内を3回窓索で置換した後、40°Cで23時間懸剤 重合を行った。その結果、重合体Dを28g 得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーに存在した二重結合に起因する1660cm-1,1840cm-1付近の吸収はなかった。さらに、1°FのNHRスペクトルを測定したところ合成例1と同様、環構造に相当するスペクトルが得られた。

この重合体の固有粘度 [7] は、FC-75 中30°C

で0.82であった。 重合体のガラス転移点は110°Cであり、 室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。 また10% 熱分解温度は 485°Cであった。 実施例

合成例1から3で得られた重合体AからCをフッ素系溶媒(3M社製フロリナートFC-43)に溶解し、第1表に示した組成物1から11を得た。

次いでこれらを用いてガラス板上に 5 0 0 rpmで スピンコートを行った。 コーティング時の糸曳、 1 8 0 ℃での乾燥(2 ℃/min.で昇温、 1 8 0 ℃で 1 時間保持)時の発泡及び乾燥膜厚の評価を行っ た結果を第 1 表に示す。

比較例

合成例4で得られた高分子量の重合体Dを用いて実施例と同様にして評価を行った。 その結果を第2 表に示す。

第1表

	FINE 1	阿斯州 2	实施例3	突然例4	実施例5	実施例6	90%例7	実施所 B	実施例8	実施例10	夹飾例1
含フッ実置合体	A	A 7	A	A	9	B	B	B	C	C	C
適度(#US)	5		D	10	6	7	9	10	7	10	1 2
相相技度(cps)	120	750	1250	3500	110	640	1100	2800	550	800	13.00
コーティング時の糸虫	#	無	無	無	無	無	無解	無,	無	無	無
転爆時の発泡	#	無	無	無	無	無		無	無	無	無
転爆弾庫(μ)	5	8	10	12	5	7		11	7	10	1 1

指媒:フロリナートFC-43 (3M社員)

第2表

	比较例1	比较何2	出稅例3
含フッ宗共重合体 共国合体B	D 7	D 5	D 3
搭徵粘度(中8)	6400	4800	3500
コーティング時の永曳 乾燥時の発泡 乾燥順厚(μ)	有 有 不均一	有 有 不均一	有 無 3

招拝: フロリナートFC-43 (3M社製)

[発明の効果]

本発明の組成物において、含フッ素:脂肪族 環構 造を有するポリマーは、分子量が小さいために、高分子量のポリマーを用いた場合に比べて同 渡度では 粘度の低い溶液が得られ、広がり性も良好で、平滑性の良いコーティング膜が得られる。また、高い固形分 濃度の溶液を使えるため、一度塗りで厚い膜厚が得られるという効果も有する。

代章人 内 田 明代章人 获 原 克 大 田 第一夫

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成10年(1998)9月8日

【公開番号】特開平3-252474 【公開日】平成3年(1991)11月11日 【年通号数】公開特許公報3-2525 【出願番号】特願平2-49557

【国際特許分類第6版】

C09D 127/12

C08L 27/12 LGJ

[FI]

C09D 127/12

C08L 27/12 LGJ

手統補正容

平成9年1月31日

」に訂正する.

特許庁長官 股 1 事件の表示

平成2年特許研究49557日

2 雑正をする者 事件との関係 特許出題人 名称 (004) 超明子株式会社

住所 〒106夏京都港区北ノ門一丁日16番2号 北ノ門千代田ピル

氏名 弁理士(7179) 内田 朝 4 福正命令の日付 自桑補正

5 補正により増加する請求項の数 なし

6 袖正の対象

朝起書の特許蘇求の義因の領 明細帯の発明の詳細な説明の機

7 補圧の内容

(01)明練書の勢許額水の範囲を別載のとおり訂正する。

(02)明總券2頁16行の「である」を削除する。

(03)明細数4頁2行の「41/5から0、35」を「~0、30」に訂正する。

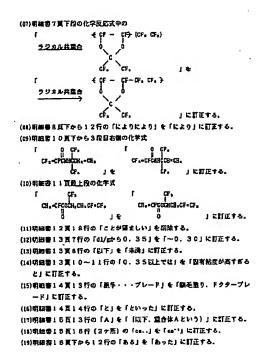
(04) 明細書 5 百最下段左側の化学式

「 {CF.-CF-CF- CF.-}

」に訂正する。 (05) 羽囲書6 甘中段を邸の化学式

CF. - CF.] * Òr.-cf. (06) 躬知書 7 夏中段の化学反応式中の「<u>ラジカル重合</u>」を

「ラジカル革命



(20)明和者 1 6 瓦下から 8 行~ 1 7 頁 1 0 行の「パーフルオロ・・・合成例 3 」 を削除する。

[21]明初書17頁17行の「C」を「(以下、重合体目という)」に訂正する。

(22)明知器 1 7 頁 2 0 行 (2 ケ所) の [cm-i] を [cm⁻ⁱ] に訂正する。

(23)引起者1 8頁 8行の「あら」を「あった」に訂正する。

(24)明経書18頁7行の「合成例4」を「合成例3」に訂正する。

(25)明智書 1 8 頁 1 4 行の「ロ」を「(以下、気合体にという)」に訂正する。

(26)明集書 1 8頁 1 7行 (2ヶ所) の [ca-,] を [ca-'] に訂正する。

(27)明題書 1 9 貫き行の「ある」を「あった」に訂正する。

(28)明経費19頁 5行の「合成・・・からC」を「連合体AとB」に訂正する。

(29)明経費19百7行の「1から11」を削除する。

(30)明知者19頁16行の「合成・・・集合体の」を「集合体で」に訂正する。

(31)朝知書20頁の第1表および第2歳を次のとおり訂正する。

「前1歳【袖棒:フロリナートFC~43(3M社製)】

支持例	1	2	9	4	6	8	7
合フッ常覧合体 満度(wtX)	A 6	A	A	A 10	B	B 10	B 12
治液粘度(cps) 3-7ィ/持の余鬼 乾燥等の発泡 乾燥原序(μ)	120 票 条	160 58 88	1360 無 無 和 10	3580 無 無 12	550 M M	加 無	1300 無 無 和 13

第2数【後端:フロリナートFC-48 (3M社製)]

比较例	3	2	3	
合ファ緊急合体 調度(WセN)	40	C	S C	
始終結成(cps) コナけがの系型 乾燥時の発剤 乾燥時年(μ)	8400 有 有 不均一	4600 有 存 不均一	3500 有 其 其	

ELE

9147

2.特許額承の範囲

- 1) パーフルオロー2 ブチルテトラヒドロフラン中30℃で制定される節項 松改が0.05<u>~9.30</u>61/20期間であるさファ電風助検理構造を対 するポリマー及び抜ポリマーを簡易する簡利を必須排成成分とすることを特 徴とするコーティング用制度組成後。
- 2) 含フィ素風防灰理機器を有するよりマージ主観に超機器を有するボリマーである前求項1に記載のコーティング用機圧組成物。
- 5) 含ファ東血防禁環構造を有するよりマーが現代患者によって得られる主服 に環構造を有するよりマーである湿水塔!に記憶のコーティング用組制組成 物。